



COP^C

②) Aktenzeichen: 196 48 843.5
③) Anmeldetag: 26.11.96
④) Offenlegungstag: 4.6.98

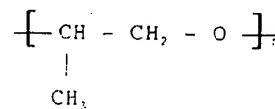
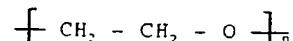
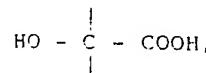
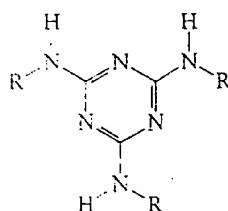
Anmelder:
ZTS-Chemie GmbH, 63505 Langenselbold, DE

Vertrreten:
Seif und Kollegen, 60322 Frankfurt

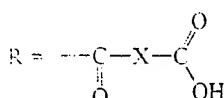
⑦ Erfinder:
Graichen, Stefan, 63546 Hammersbach, DE

⑮ Entgegenhaltungen:
US 44 02 907
EP 05 11 163 A1
C.A., 126:52559;
C.A., 124:98444;

Melamin-polycarbonsäureamide und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel



„der mindestens einer der Reste R ein Substituent der Säure ist.“



ist, wobei n Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann und die anderen Reste R Wasserstoff bedeuten, sowie z. B. Alkali, Ammonium oder Amonsäure.

DEF 19648843 A1

St. wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkylen ist. A ein Phenolrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der nicht von Cyclopentenyl-, Cyclohexenyl- oder Phenyl-

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Melamin-polycarbonsäureamide und ihre Verwendung zur Inhibition der Korrosion von Eisen oder eisenhaltigen Metallen, die in Kontakt mit wässrigen Systemen stehen.

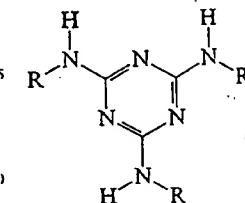
Es ist bekannt, daß erhebliche Anstrengungen unternommen werden, um die Korrosion von Metallen zu vermindern. So ist in der europäischen Patentschrift 46 139 die Verwendung von Triazincarbonäsuren als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen, vorgeschlagen worden. Aus der europäischen Patentschrift 511 163 sind fließfähige wäßrige Dispersionen bekannt, die einen festen Polycarbonäsuretriazin-Korrosionsinhibitor enthalten. Weiterhin ist aus US-A-4 402 907 und der EP-A-129 506 bekannt, daß bestimmte heterozyklische Polycarbonäsuren als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die mit Metallen in Kontakt stehen, gut geeignet sind. Sie können in wäßrigen Systemen, zum Beispiel in Kühlwassersystemen, in Dampferzeugungsanlagen, in Metallbearbeitungsmitteln und wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten verwendet werden. Da die meisten Polycarbonäsuren in Wasser nur eine geringe Löslichkeit haben, verwendet man die Polycarbonäsuren in Form ihrer wasserlöslichen Salze, d. h., man neutralisiert sie vor dem Gebrauch oder man setzt sie einem basischen Wassersystem zu. Lager- und Handelsformen sind jedoch im allgemeinen die freien Polycarbonäsuren.

Die freien Polycarbonsäuren sind im allgemeinen feste Stoffen. Bei ihrer Herstellung werden sie meist durch Filtration aus einer wässrigen Phase isoliert. Das filtrierte Produkt wird üblicherweise mit Wasser gewaschen und dann einer Trocknung unterzogen. Um die für die Trocknung benötigte Energie zu sparen, hat man neuerdings für die Verwendung in wässrigen Systemen den feuchten Filterkuchen, der etwa 50% Wasser enthält, als Handelsform angeboten. Der feuchte Filterkuchen hat jedoch den Nachteil, daß er nicht ließfähig ist. Er kann nicht geschüttet oder gegossen werden, sondern wird mit der Schaufel manuell dosiert oder umgefüllt. Deshalb ist auch schon vorgeschlagen worden, Polycarbonsäuren in Form von hochprozentigen wässrigen Dispersionen einzusetzen.

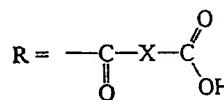
Auch auf der Basis von Melanin entwickelte Korrosionsinhibitoren sind bereits bekannt. So werden in der US-A-3 485 309 Methylolmelanin-Kondensationsprodukte beschrieben, die aber den hohen Anforderungen, welche heute an ein Korrosionsschutzmittel gestellt werden, keinesfalls genügen.

Es wurde nun gefunden, daß neuartige Melamin-polycarbonsäureamide und ihre wasserlöslichen Salze ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen sind und sich zum Einsatz in Wasserkreisläufen, in wäßrigen Maschinenflüssigkeiten, Gefrierschutzflüssigkeiten, hydraulischen Flüssigkeiten oder wäßrigen Anstrichmitteln hervorragend eignen.

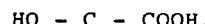
Gegenstand der Erfindung sind deshalb Melamin-poly-carbonsäureamide der Formel I:



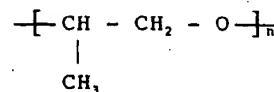
in der mindestens einer der Reste R ein Substituent der Struktur II



ist, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkylen- oder Alkenylenrest mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen, der auch eine Cyclopentenyl-, Cyclohexenyl- oder Phenylgruppe enthalten kann oder eine



sydcm



ist, wobei n Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann und die anderen Reste R Wasserstoff bedeuten, sowie ihre Alkali-, Amin- oder Ammoniumsalze.

In den erfundungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamiden kann sich der Rest R von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Dicarbonsäure, zum Beispiel der Butandisäure, der Pentandisäure, der Hexandisäure, der Heptandisäure, der Nonandisäure und bevorzugt der Decandisäure ableiten. Die Kohlenstoffketten dieser Dicarbonsäuren kann auch einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylrest enthalten. Auch Zitronensäure oder eine Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheit enthaltende Dicarbonsäuren kann mit Melamin zu den wertvollen, erfundungsgemäßen Korrosionsschutzmitteln umgesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind Melamin-polycarbonsäureamide, bei denen alle drei Aminogruppen des Melanins acyliert sind. Es können jedoch auch Melaminderivate eingesetzt werden, bei denen nur eine oder zwei Aminogruppen acyliert sind. Die zur Reaktion mit dem Melanin verwendeten Di- oder Tricarbonsäuren werden im allgemeinen in solchen Mengenverhältnissen mit dem Melanin umgesetzt, daß wenigstens jeweils eine Carboxylgruppe der Di- oder Tricarbonsäure frei erhalten bleibt. Die Wirksamkeit der erfundungsgenüllten Melamin-polycarbonsäureamide als Korrosionsschutzmittel wird jedoch nicht unangreifbar, wenn

durch Anwendung eines Überschusses an Melamin auch ein Teil der zweiten Carbonsäure der eingesetzten Dicarbonsäuren eine Aminbindung mit einem weiteren Melaminnukleolü eingeht. Es sollten jedoch mindestens 80% vorzugsweise mehr als 90% der Di- oder Tricarbonsäurestrukturineinheiten noch eine freie Carbonsäure aufweisen, damit sich die erfindungsgemäßen Melamin-polykarbonsäureamide im alkalischen Medium unter Salzbildung in Wasser lösen können.

Die Herstellung der Melamin-polykarbonsäureamide erfolgt dadurch, daß die Di- oder Tricarbonsäure oder das entsprechende Dicarbonsäurechlorid, das Dicarbonsäureanhydrid oder der Dicarbonsäureester in einem Reaktionsgefäß unter Anwendung von Hitze aufgeschmolzen und dann, ggf. auch unter Anwendung eines inerten Schutzgases, Melamin in die Schmelze eingerührt wird. Dabei wird im allgemeinen die Dicarbonsäure oder das Dicarbonsäurederivat in der dreifach molaren Menge, bezogen auf das Melamin, eingesetzt. Es ist jedoch auch durchaus möglich, größere Mengen Melamin zu verwenden, so daß nicht alle Aminogruppen des Melamins acyliert werden.

Für die Reaktion eingesetzte Dicarbonsäure oder das Dicarbonsäurederivat wird vorzugsweise eine einheitliche chemische Verbindung sein. Es können jedoch auch Gemische verschiedener Dicarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie der oben angegebenen Definition für das Strukturlement II entsprechen.

Bei der Reaktion wird im allgemeinen eine Temperatur zwischen 120 und 180°C, vorzugsweise zwischen 160 und 170°C eingehalten. Nach etwa 30 Minuten ist die Reaktion im allgemeinen beendet. Das Reaktionsprodukt kann dann nach dem Erkalten aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in einer wäßrige alkalischen Lösung zum Korrosionsschutzmittel gelöst werden. Zur Lösung der erfindungsgemäßen Melamin-polykarbonsäureamide können alle üblichen alkalischen Mittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Salzbildung mit Triethanolamin.

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das wäßrige System, verwendet. Bei dem wäßrigen System kann es sich um Wasserkreisläufe, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, Kreisläufe von wäßrigen Maschinenflüssigkeiten wie beispielsweise Kühlflüssigkeiten beim Bohren, Malen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen handeln. Auch Gefrierschutzmittel oder hydraulische Flüssigkeiten auf Glykol-Wasserbasis sowie wäßrige Anstrichfarben, zum Beispiel Dispersionsfarben oder wäßrige Pulverlacke können mit den erfindungsgemäßen Melamin-polykarbonsäureamiden antikorrosiv ausgerüstet werden.

Die Verbindungen der Formel I können in den wäßrigen Systemen als alleiniger Zusatz oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Beispiele für solche Co-Additive in Wasserkreisläufen sind bekannte Korrosionsinhibitoren wie Phosphonate, Phosphomacrocäuren oder Phosphinocarbonäuren, N-Acylsarkosine, Imidazoline, Triethanolamin, Fettamine oder Polycarbonäuren. Diese können Kupfer-Passivatoren sein, wie wasserlösliche Benzotriazole, Methylen-bis-henzotriazole oder 2-Mercapto-benzotriazole. Weiterhin können Dispersionsmittel und Trägerstoffe, wie Poly(methyl)acrylsäure und ihre Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymeren, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonäuren oder Alkaliphosphate zugegeben werden.

Weitere Co-Additive können Füllungsmittel sein, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, Sauerstoffabfänger wie

Alkalisulfate oder Hydrazin, Komplexierungsmittel wie Nitrotrityssigsäure oder Ethylenediamin-tetraessigsäure und deren Salze, oder schaumverhürende Mittel wie Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoloxid- oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte solcher Amide, sowie Fetalkohole und deren Ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

Wäßrige Systeme, die als Maschinenflüssigkeiten verwendet werden, können ein wasserverdünnbares Schneid- oder Schleiföl sein, wie

- 3 a) wäßrige Konzentrate eines erfindungsgemäßen Melamin-polykarbonsäureamids mit oder ohne einen Antivierschleißzusatz, die dann in einer Verdünnung von 1 : 50 bis 1 : 100 als Schleifflüssigkeit verwendet werden können,
- 4 b) Polyglycole, die ein Melamin-polykarbonsäureamid, Biocide, Korrosionsinhibitoren und Antivierschleißmittel enthalten und die als Schleifflüssigkeit in einer Verdünnung von 1 : 20 bis 1 : 40 und als Schleifflüssigkeit in einer Verdünnung von 1 : 60 bis 1 : 80 verwendet werden können,
- 5 c) halbsynthetische Schleidöle auf ähnlicher Basis wie b), jedoch zusätzlich 10-25% eines Öls enthaltend sowie genügend Emulgator, um die Flüssigkeit beim Verdünnen transparent zu halten,
- 6 d) emulzierbare Mineralöl-Konzentrate, die außer dem Emulgator ein Melamin-polykarbonsäureamid, Antivierschleißmittel, Biocide, Antischäummittel enthalten können und die üblicherweise im Verhältnis 1 : 20 bis 1 : 50 mit Wasser verdünnt werden zu einer opaken Emulsion,
- 7 e) Produkte ähnlich d), jedoch weniger Öl und mehr Emulgator enthaltend, die bei einer Verdünnung von 1 : 50 bis 1 : 100 durchscheinende Emulsionen ergeben.

Auch in Gefrierschutzmittel oder Hydraulikflüssigkeiten können die Verbindungen der Formel I entweder allein oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Zusätzlich können darin auch andere Korrosionsinhibitoren enthalten sein, wie

- 8 a) organische Säuren, deren Salze und Ester, zum Beispiel Benzoësäure, p-tert. Butylbenzoësäure, Dinatrium-sebacat, Triethanolamin-laurat, Isononansäure, das Triethanolaminsalz der p-Toluolsulfonamido-capronsäure, Natrium-N-lauroylsarcosinat oder Nonylphenoxyessigsäure;
- 9 b) stickstoffhaltige Substanzen, wie Fettsäurealkanolamide, Imidazoline, Oxazoline, Triazole oder anorganische Nitrite oder Nitrate;
- 10 c) phosphorhaltige Substanzen, beispielsweise Aminophosphate, Phosphonsäuren oder anorganische Phosphate, wie NaH2PO4;
- 11 d) schwefelhaltige Substanzen, beispielsweise Salze von Petroleumssulfonaten, oder heterocyclische Verbindungen wie Natrium-mercaptobenzthiazol.

Die erfindungsgemäßen Melamin-polykarbonsäureamide können in einer wäßrige-alkalischen Lösung mit einem pH-Wert über 8,0 oder auch als fließfähige wäßrige Dispersio-nen eingesetzt werden. Als Dispergiernmittel eignen sich alle oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere anionische und nichtionische Tenside. Derartige Dispersio-nen können durch Verdickungsmittel stabilisiert werden, wobei man als Stabilisatoren vor allem modifizierte Polysaccharide vom Xanthan-, Alignat-, Guar- oder Cellulose-Typ verwendet.

Dazu gehören auch Celluloseäther, wie Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose und Heteropolysaccharide. Außerdem dem Dispergiernittel und dem Verdickungsmittel können die erfundungsgemäßen Dispersionen noch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise hydrotrope Mittel wie Harnstoff oder Natriumxylosulfonat; Getierschutzmittel wie Ethylen- oder Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin oder Sorbit; Biozide wie Chloracetamid, Formalin oder 1,2-Benzothiazolin-3-on oder Komplexbildner. Zur Herstellung der Dispersionen geht man zweckmäßig vom festen Melamin-polycarbonsäureamid aus, setzt diesem das Dispergiernittel und das Verdickungsmittel sowie ggf. die gewünschte Menge Wasser und weitere Zusätze zu, und röhrt das Gemisch solange, bis eine fließfähige homogene Dispersion entstanden ist. Die so hergestellten Dispersionen sind bei Raumtemperatur sowie bei Temperaturen bis zu 40°C mehrere Monate stabil. Sie behalten ihre Fließfähigkeit und entzünden sich nicht. Das ist für die Lagerung und den Transport der Dispersionen eine wichtige Eigenschaft. Für die Verwendung der Dispersionen ist es von Vorteil, daß sie wie Flüssigkeiten gehandhabt werden können und sich sehr schnell in alkalisch-wässrigen Systemen lösen.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher veranschaulicht:

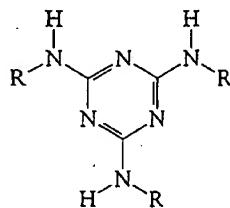
Beispiel

In einem mit Rührer versehenen Reaktionsbehälter werden drei Mol Decandisäure vorgelegt und aufgeschmolzen. Bei einer Temperatur von etwa 170°C wird ein Mol Melamin in die Schmelze eingerührt und 30 Minuten weiter erhitzt. Dann wird abgekühlt und der sich abscheidende Feststoff mit einer 85%-igen Lösung von Triethanolamin und Wasser in einer solchen Menge behandelt, daß eine Lösung entsteht, die 8% des erfundungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamids, 60% Triethanolamin (85%-ig) und 32% Wasser enthält.

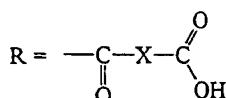
Eine derartige Lösung kann in einer Menge von 3% einer Schleifflüssigkeit, einer Kühlerflüssigkeit oder einem Frostschutzmittel als Korrosionsinhibitor zugesetzt werden.

Patentansprüche

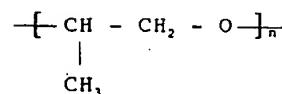
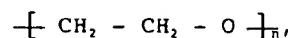
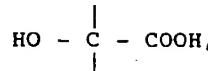
1. Melamin-polycarbonsäureamid der Formel I



in der mindestens einer der Reste R ein Substituent der Struktur II



ist, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der auch einen Cyclopentilen-, Cyclohexylen- oder Phenylrest enthalten kann, oder eine



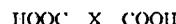
ist, wobei n Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann und die anderen Reste R Wasserstoff bedeuten sowie ihre Alkali-, Ammonium- oder Aminsalze.

2. Melamin-polycarbonsäureamid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle Reste R Substituenten der Struktur II bedeuten.

3. Melamin-polycarbonsäureamid nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R sich von der Decandisäure oder von der Zitronensäure ableitet.

4. Melamin-polycarbonsäureamid nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung verschiedener Reste der Struktur II mit dem Melamin verbunden sind.

5. Verfahren zur Herstellung von Melamin-polycarbonsäureamiden der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schmelze einer Dicarbonsäure der Formel III



oder seines Säurehalogenids, Säureanhydrids oder Esters, in der X eine der obengenannten Bedeutungen hat, mit Melamin umsetzt.

6. Korrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel I in wässriger Lösung enthält.